

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-295249

(43)Date of publication of application : 09.11.1993

(51)Int.Cl. C08L 71/12
C08K 5/00
C08L 71/12
C08L101/00

(21)Application number : 04-099124 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND
CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.1992 (72)Inventor : NISHIHARA
HAJIME
MAEDA
KATSUAKI

(54) POLYPHENYLENE ETHER-BASED RESIN MOLDED PRODUCT EXCELLENT IN MECHANICAL CHARACTERISTIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition consisting of a resin composition containing a thermoplastic resin, polyphenylene ether and a polymer additive, exhibiting a specific dispersing state and excellent in mechanical characteristics such as impact resistance, tensile characteristics or flexural characteristics and appearance.

CONSTITUTION: The objective molded product is obtained from a resin containing (A) a thermoplastic resin (preferably a rubbermodified styrenic resin), (B) a polyphenylene ether [preferably poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)] and (C) a polymer additive being a liquid at 100° C. This molded product has ≤ 1 piece/mm² dispersed particle having $\geq 50 \mu$ m average particle diameter in an unit cross section. As the component C, e.g. a plasticizer such as dimethyl phthalate or a stabilizer such as a metallic soap is used. Furthermore, In order to realize this disperse state, the resin composition is preferably prepared by blending the component A with the component B at 250-300° C by a melt extrusion method and then blending the resultant resin component with the component C at 200-250° C by the melt extrusion method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.06.1994
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.03.1996
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 2612396
[Date of registration] 27.02.1997
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 08-06261
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 23.04.1996
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-295249

(43) 公開日 平成5年(1993)11月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q P	9167-4 J		
C 0 8 K 5/00		7242-4 J		
C 0 8 L 71/12	L Q M	9167-4 J		
101/00	L T A	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平4-99124	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成4年(1992)4月20日	(72) 発明者	西原 一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	前田 勝昭 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 機械的特性の優れたポリフェニレンエーテル系樹脂成形体

(57) 【要約】

【構成】 (A) 熱可塑性樹脂、(B) ポリフェニレンエーテル、及び(C) 100℃で液状であるポリマー添加剤を含有する樹脂組成物から得られる成形体であって、該成形体が特殊な分散状態(50μm以上の平均粒子径の粒子数が1個/mm²以下)である成形体。

【効果】 耐衝撃性、引張特性、曲げ特性等の機械的特性及び外観が優れている。この組成物は、家電部品、OA機器部品を始めとする広い用途分野に好適である。

(2)

特開平5-295249

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱可塑性樹脂、(B) ポリフェニレンエーテル、及び(C) 100℃で液状であるポリマー添加剤を含有する樹脂組成物から得られる成形体であって、該成形体中に50μm以上の平均粒子直径の分散粒子数が、単位断面積中に1個/mm²以下であることを特徴とする機械的特性の優れたポリフェニレンエーテル系樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリフェニレンエーテル系樹脂成形体に関する。更に詳しくは、耐衝撃性、引張特性、曲げ特性等の機械的特性及び外観の優れたポリフェニレンエーテル系樹脂成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリフェニレンエーテル系樹脂は、優れた耐熱性、耐衝撃性を有するために自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されている。近年かかる分野でより高性能化のために各種ポリマー添加剤が用いられている。例えば、加工性を改良するために流動パラフィン（ミネラルオイル）を添加したり、また難燃性を付与するために有機リン化合物を混合することが通常行なわれている。

【0003】 そこで、本発明者らは、ポリフェニレンエーテル系樹脂の高機能化の一環として難燃化検討を行なった結果、(イ) ゴム変性スチレン系樹脂、(ロ) ポリフェニレンエーテル、(ハ) 赤リン、(ニ) 有機リン化合物、及び(ホ) トリアジン骨格含有化合物を組み合わせることにより耐衝撃性を保持しつつ、難燃性を向上させることを見出し、特願平3-182328号を出願した。

【0004】 ところが、特願平3-182328号公報の樹脂組成物から得られる成形体は、耐衝撃性は優れているものの、引張特性、曲げ特性は充分でなく、また難燃性及び外観も必ずしも満足できるものではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち、耐衝撃性、引張特性、曲げ特性等の機械的特性及び外観の優れたポリフェニレンエーテル系樹脂成形体を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ポリフェニレンエーテル系樹脂成形体の機械的特性と外観の改良を鋭意検討した結果、従来の(A) 熱可塑性樹脂と(B) ポリフェニレンエーテルと(C) 100℃で液状であるポリマー添加剤を含有する樹脂組成物から得られる成形体において、50μm以上の平均粒子直径の分散粒子数を特定数以下に制御することにより、驚くべきことに機械的特性と外観の飛躍的向上した成形体を得られ

2

ることを見出し、本発明に到達した。

【0007】 即ち、本発明は、(A) 熱可塑性樹脂、(B) ポリフェニレンエーテル、及び(C) 100℃で液状であるポリマー添加剤を含有する樹脂組成物から得られる成形体であって、該成形体中に50μm以上の平均粒子直径の分散粒子数が、単位断面積中に1個/mm²以下であることを特徴とする機械的特性の優れたポリフェニレンエーテル系樹脂成形体を提供するものである。

10 【0008】 以下、本発明を詳しく説明する。本発明の成形体は、(A) 熱可塑性樹脂、(B) ポリフェニレンエーテル、(C) 100℃で液状であるポリマー添加剤を有する樹脂組成物から特定の押出成形条件によって形成される特定の分散状態の成形体であり、(A)、(B)、(C) 及び特定の分散状態のいずれを欠いても本発明の目的を達成することができない。

【0009】 上記(A) 成分は成形用樹脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担い、(B) 成分は耐熱性と耐衝撃性を付与するための成分であり、

20 (C) 成分は、ポリフェニレンエーテル系樹脂に難燃性や流動性等の機能性を付与するための成分である。ここで、上記樹脂組成物を特定の分散状態に保つことが重要である。即ち、押出成形条件によって特に(B) 成分の溶融状態が異なり50μm以上の平均粒子直径の分散粒子数が特定数以上増大すると機械的特性が低下する。

【0010】 本発明の上記(A) 成分の熱可塑性樹脂とは、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の熱可塑性樹脂である。ここで、特に熱可塑性樹脂としてポリスチレン系熱可塑性樹脂が好ましく、更に

はゴム変性スチレン系樹脂が好適に用いられる。

【0011】 本発明の上記(A) 成分のゴム変性スチレン系樹脂とは、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状共重合体が粒子状に分散してなるグラフト重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じて、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。

【0012】 このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）、AAS樹脂（アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体）、AES樹脂（アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体）等が挙げられる。ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度（T_g）が-30℃以下であることが必要であり、-30℃を越えると耐衝撃性が低下する。

50 【0013】 このようなゴム状重合体の例としては、ポ

(3)

特開平5-295249

3

リブタジエン、ポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（アクリロニトリル-ブタジエン）等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体（EPDM）等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0014】上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体とは、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-プロモスチレン、2, 4, 5-トリプロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

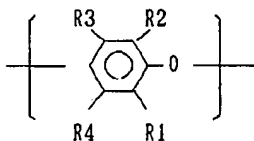
【0015】また、ゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じ、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要のある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。そして、ブレンド時の溶融粘度を低下させる必要のある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、重合体組成物の耐熱性を更に高める必要のある場合は、 α -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、*N*-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0~40重量%である。

【0016】本発明のゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム状重合体は、好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲外では、目的とする重合体組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが取れなくなる。更には、スチレン系重合体のゴム粒子径は、0.1~5.0 μ mが好ましく、特に0.2~3.0 μ mが好適である。上記範囲外では、耐衝撃性が低下する傾向を生ずる。

【0017】本発明の（B）成分のポリフェニレンエーテル（以下PPEと略称する。）とは、下記式で示される結合単位からなるホモ重合体及び/又は共重合体である。

【0018】

【化1】



4

【0019】但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なっているもよい。このPPEの具体的な例としては、ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル）、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でも、ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル）が好ましい。かかるPPEの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3, 306, 874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば、2, 6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3, 306, 875号明細書、米国特許第3, 257, 357号明細書、米国特許第3, 257, 358号明細書、及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記PPEの還元粘度（0.5 g/dl、クロロフォルム溶液、30℃測定）は、0.20~0.70 dl/gの範囲にあることが好ましく、0.30~0.60 dl/gの範囲にあることがより好ましい。PPEの還元粘度に関する上記要件を満たすための手段としては、前記PPEの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0020】本発明の（C）成分は、ポリフェニレンエーテル系樹脂に特殊機能を付与するための成分であり、特に100℃で液状であるポリマー添加剤である。ここで、ポリマー添加剤とは、可塑剤、安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、着色剤、発泡剤、滑剤、香料、老化防止剤等である。上記可塑剤の例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル等のフタル酸エステルやフタル酸ブチルベンジルエステル等のフタル酸混基エステルやコハク酸ジイソデシル、アジピン酸ジオクチル等の脂肪酸2塩基酸エステルやジエチレングリコールジベンゾエート等のグリコールエステルやオレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル等の脂肪酸エステルやエポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等のエポキシ可塑剤や、その他、トリメリット酸トリオクチルやエチルフタリルエチルグリコレートやブチルフタリルブチルグリコレートやアセチルクエン酸トリブチルや塩素化パラフィンやポリプロピレンアジベートやポリエチレンセバケートやトリアセチンやトリブチリンやトルエンスルホンアミドやアルキルベンゼンやビフェニルや部分水添ターフェニルやショウノウ等を挙げることができる。

【0021】上記安定剤の例としては、金属石ケン、鉛安定剤、有機すず安定剤、複合安定剤、エポキシ化合物等が挙げられる。上記発泡剤の例としては、アゾビスフォルムアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾミノベンゼン等のアゾ系発泡剤や、*N*, *N*'-ジメチル

5

N, N' ジニトロテレフタルアミド、N, N' ジニトロペンタメチレンテトラミン等のN-ニトロ系発泡剤やベンゾンスルフォニルヒドラジド、トルエン4スルフォニルヒドラジド、ベンゼン1, 3ジスルフォニルヒドラジド等のスルフォニルヒドラジド等を挙げることができる。

【0022】上記滑剤の例としては、流動パラフィン等の炭化水素系滑剤、脂肪酸系滑剤、脂肪酸アミド系滑剤、アルコール系可塑剤、金属石ケン類等を挙げることができる。そして、上記難燃剤の例としては、有機リン化合物を挙げることができ、例えば、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等を挙げることができる。より具体的には、トリフェニルホスフェート、メチルネオペンチルホスファイト、ペンタエリスリトールジフェニルジホスファイト、メチルネオペンチルホスフォネート、フェニルネオペンチルホスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジホスフェート、ジシクロペンチルハイボジホスフェート、ジネオペンチルハイボホスファイト、フェニルピ*20

(4)

特開平5-295249

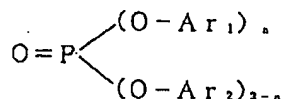
6

*ロカテコールホスファイト、エチルピロカテコールホスフェート、ジピロカテコールハイボジホスフェートなどを挙げることができる。

【0023】ここで特にヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルが好ましく、上記ヒドロキシル基を含有していない有機リン化合物と併用してもよい。上記、ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルとは、トリクレシルホスフェートやトリフェニルホスフェートやそれらの縮合リン酸エステル等に1個または2個以上のフェノール性水酸基を含有したリン酸エステルであり、例えば下記の化合物である。

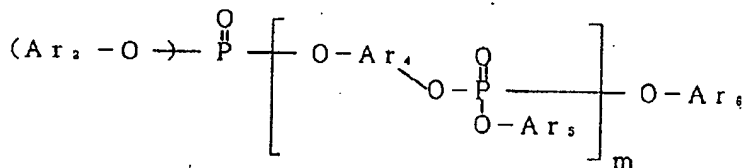
【0024】

【化2】



【0025】

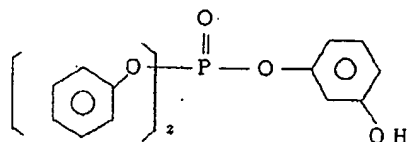
【化3】



【0026】(但し、Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄、Ar₅、Ar₆はフェニル基、キシレン基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基から選ばれる芳香族基であり、(B)リン酸エステル中に少なくとも1個のヒドロキシル基が上記芳香族基に置換されている。また、nは0~3の整数を表わし、mは1、2、3、4、又は、それ以上の整数を表わす。)本発明の(C)ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルの中でも特に、下記式のジフェニルレゾルシニルホスフェートが好ましく、その製造方法は、例えば特開平1-223158号公報に開示されており、フェノール、ヒドロキシフェノール、塩化アルミニウム及びオキシ塩化リンの反応により得られる。

【0027】

【化4】



【0028】また、本発明の樹脂組成物の難燃性を更に向上させるために必要に応じて、(D)赤リン、(E)

トリアジン骨格含有化合物を配合することができる。上記(D)成分の赤リンとは、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる皮膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜の上に熱硬化性樹脂の皮膜で二重に被覆処理されたものなども好適に用いることができる。

【0029】上記(E)成分のトリアジン骨格含有化合物は、含リン化合物の難燃助剤として作用し、その具体例としては、メラミン、サクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン等を挙げることができるが、メラミンが最も好ましい。そして、本発明の樹脂組成物の流動性を更に向上させるために必要に応じて、(F)高級脂肪酸アミド化合物を配合することができる。

【0030】上記(F)成分の高級脂肪酸アミド化合物は、高級脂肪酸と、(イ)ジアミン類または(ロ)アミノアルコール類との反応物である。ここで、高級脂肪酸とは炭素数11~21のアルキル基またはアルケニル基

7

を有する脂肪酸であり、特にステアリン酸が好ましい。また、上記ジアミン類とは炭素数2～10の炭化水素のジアミン類であり、特にエチレンジアミンが好ましい。

【0031】更には、上記アミノアルコール類とは炭素数2～10の炭化水素のアミノアルコール類であり、例えばモノエタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール等が挙げられる。本発明の(F)成分の高級脂肪酸アミド化合物としては特に、エチレン・ビス・ステアリルアミド(Ethylenebisstearamide)が好ましく、難燃性と耐熱性と耐衝撃性を保持しつつ、流動性を向上させる。

【0032】本発明の樹脂組成物において、(A)熱可塑性樹脂及び(B)ポリフェニレンエーテルが樹脂成分を形成するが、上記樹脂成分の100重量部中に占める(B)成分の割合は、10～70重量部の範囲が好ましい。(B)成分が10重量部未満では、耐熱性、耐衝撃性が充分でなく、70重量部を越えると流動性が低下し、好ましくない。(B)成分のより好ましい範囲は10～50重量部である。

【0033】次に本発明の樹脂組成物は、(A)と(B)の成分の合計100重量部に対して、(C)ポリマー添加剤が5～40重量部、(D)赤リンが0～20重量部、(E)トリアジン骨格含有化合物が0～30重量部、(F)高級脂肪酸アミド化合物が0～20重量部の範囲にあることが好ましい。ここで、上記範囲を逸脱すると、流動性、難燃性等の機能性と耐熱性と機械的特性のバランスが取れなくなる傾向にある。

【0034】本発明の成形体は特定の分散状態を形成することによって初めて、上記機能性と機械的特性が兼備される。即ち、該成形体中に50μm以上の平均粒子直径の分散粒子数が、単位断面積中に1個/mm²以下であることが必須である。具体的には、成形体表面の4mm²の視野100枚の顕微鏡撮影を行ない、50μm以上の平均粒子直径の分散粒子数をカウントし、ここで平均粒子直径とは、真球状のものはその直径を言い、歪んだ球状のものは最大長と最短長の算術平均を言う。上記50μm以上の分散粒子数が1個を越えると、引張特性、曲げ特性等の機械的特性と上記機能性が低下する。とりわけ、大粒子の存在によるノッチ効果により引張強度が大幅に低下する。

【0035】本発明の分散状態を実現するためには、(A)成分と(B)成分からなる樹脂成分のみを比較的高温(200～350℃、更に好ましくは250～300℃)で溶融押出法で混合した後、上記樹脂成分と添加*

$$\eta_{sp}/c = \frac{t_1/t_0 - 1}{C} \quad (C: \text{ポリマー濃度 } g/dl)$$

(3) 引張強さ、引張伸び: ASTM-D638に準拠した方法で測定した。

(5)

特開平5-295249

8

* 剤成分(C)、(D)、(E)、(F)成分)を比較的低温(150～250℃、更に好ましくは、200～250℃)で溶融押出法で混合することにより達成される。ここで、樹脂成分と上記添加剤成分を同時に溶融押出法で混合すると、ガラス転移温度の高い樹脂と融点の低い有機化合物が同時に存在するために混練状態が著しく低下し、本発明の分散状態が得られない。

【0036】本発明の分散状態を達成する方法として、まず樹脂成分を溶融押出した後に、上記添加剤成分を溶融押出しする逐次的押出法や、3ゾーンからなる押出機で第1ゾーンで樹脂成分を比較的高温で溶融し、第2ゾーンで樹脂温度を低下させ、第3ゾーンで上記添加剤成分を比較的低温で溶融押出しする一段押出法を採用することができる。

【0037】本発明の樹脂組成物は、上記各重合体を市販の単軸押出機あるいは、二軸押出機などで例えば溶融混練することなどにより得られるが、その際にBHT等の酸化防止剤、紫外線吸収剤、錫系熱安定剤、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛等の滑剤、充填剤、補強剤、染料、顔料等を必要に応じて添加することができる。

【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。なお、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機器を用いて行った。

(1) ゴム重量平均粒子径: ゴム変性スチレン系樹脂の重量平均粒子径は、樹脂組成物の超薄切片法により撮影した透過型電子顕微鏡写真中のプタジエン系重合体粒子径を求め、次式により算出する。

【0039】

$$\text{重量平均粒子径} = \sum N_i \cdot D_i^4 / \sum N_i \cdot D_i^3$$

(ここにN_iは、粒子径がD_iであるプタジエン系重合体粒子の個数である。

(2) 還元粘度η_{sp}/c

ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18mlとメタノール2mlの混合溶媒を加え、25℃で2時間振盪し、5℃、18000rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0040】このようにして得られた樹脂0.1gをトルエンに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、この溶液10mlをキャノン-フエンスケ型粘度計に入れ、30℃でこの溶液流下秒数t₁を測定した。一方、別と同じ粘度計で純トルエンの流下秒数t₀を測定し、以下の数式により算出した。

(4) 曲げ強さ、曲げ弾性率: ASTM-D790に準拠した方法で測定した。

(6)

特開平5-295249

9

10

(5) アイソット衝撃強度: ASTM-D256に準拠した方法で測定した(Vノッチ、1/4"試験片)

(6) ピカット軟化温度: ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

(7) メルトフローレイト(MFR): 流動性の指標でASTM-D-1238に準拠した方法で測定した。荷重5kg、溶融温度200℃の条件で10分間あたりの押出量(g/10min)から求めた。

(8) 難燃性及びドリップ性
UL-94に準拠したVB(Vertical Burning)法により評価した(1/8インチ試験片での評価)。

(9) 成形品外観
目視による判定を行なった。

(10) 成形品中の分散状態

組成:

ポリブタジエン [(シス1, 4結合/トランス1, 4結合/ビニル1, 2結合=95/2/3 (重量比))] 12.3 重量%

ポリスチレン 87.53 重量%

ミネラルオイル 0.17 重量%

還元粘度 $\eta_{sp}/c = 0.79$ ゴムの重量平均粒子径 1.25 μm

組成:

ポリブタジエン [HIPS-1と同一] 9.5 重量%

ポリスチレン 88.5 重量%

ミネラルオイル 2.0 重量%

還元粘度 $\eta_{sp}/c = 0.61$ ゴムの重量平均粒子径 1.85 μm

(ロ) ポリフェニレンエーテル(PPE)の製造

酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、撹拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジ-n-ブチルアミン1110g、及びトルエン20リットル、n-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に2, 6-キシレノール8.75kgを溶解して反応機に仕込んだ。撹拌しながら反応機内部に酸素を吹き込み続け、内温を30℃に制御しながら180分間重合を行った。重合終了後、析出したポリマーをろ別した。これにメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテルを得た(PPEと称する。)。還元粘度は0.55dl/gであった。

【0043】また、このPPEとポリスチレン(旭化成工業(株)製 商品名スタイロン685)を重量比で70/30で混合し、2軸押出機で350℃で溶融押出を行なった。得られたペレットをPPE-MBと称す。

(ハ) ポリマー添加剤(有機リン化合物)

a) ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルを含有した有機リン化合物の製造

*倒立型金属顕微鏡(OLYMPUS(株)製 PEN 3)で分散状態を観察した。

【0041】具体的には、成形品表面の4mm²の視野100枚の顕微鏡撮影を行ない、50 μm 以上の平均粒子直径の分散粒子数をカウントしここで平均粒子直径とは、真球状のものはその直径を言い、歪んだ球状のものは最大長と最短長の算術平均を言う。

【0042】

【実施例1】

(イ) 熱可塑性樹脂

ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS): ゴム変性スチレン系樹脂として市販のHIPSを用いた。

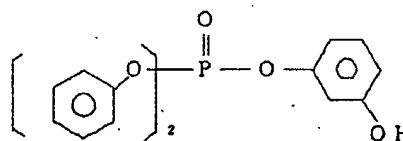
a) HIPS-1(旭化成工業(株)製 スタイロンH 8117)

※b) HIPS-2(旭化成工業(株)製 スタイロンH 9010)

フェノール122.7重量部(モル比2.0)、塩化アルミニウム0.87重量部(モル比0.01)をフラスコに取り90℃でオキシ塩化リン100重量部(モル比1.0)を1時間かけて滴下した。生成した中間体にレゾルシン71.7重量部(モル比1.0)を加え更に反応させた。反応を完結させるために、徐々に昇温し最終的には180℃まで温度を上げてエステル化を完了させた。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素分を除去してリン酸エステル混合物(以下FRと称する)を得た。この混合物をGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により分析したところ、ジフェニルレゾルシンホスフェート(以下TPP-OHと称する)とトリフェニルホスフェート(以下TPPと称する)と、芳香族縮合リン酸エステル(以下TPPダイマーと称する)からなり、重量比がそれぞれ54.2/18.3/27.5であった。

【0044】

【化5】



50

(7)

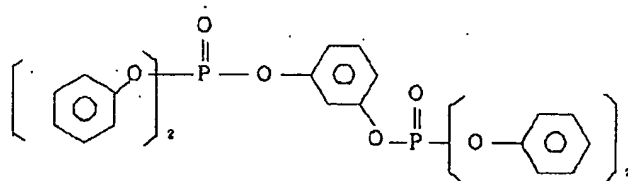
特開平5-295249

11

12

【0045】

* * 【化6】



【0046】(ニ) トリアジン骨格含有化合物

トリアジン骨格含有化合物として、市販のメラミン（平均粒子径1.6μm三井東圧化学（株）製、商品名微粉メラミン）を用いた。（MLと称する。）

（ホ）高級脂肪酸アミド

高級脂肪酸アミドとして、市販のエチレンビスステアリルアミド（花王（株）製 商品名花王ワックスEB F）を用いた（EBSと称する）。

（ヘ）組成物の調整及び評価

上記HIPS-1/HIPS-2/PPE-MBを重量比で36/36/28（合計100）の比率で混合し、30mmφ2軸押出機（ナカタニ機械（株）製型式AS30）で260℃で溶融押出しし、ペレットを作製した。

【0047】そして、得られたペレット100重量部に対して、上記FR/ML/EBSを重量比で20/16/2の比率で混合し、上記2軸押出機で220℃で溶融押出しし、ペレットを作製した。このようにして得られたペレットを射出成形機（東芝機械（株）製 型式IS80A）でシリンダー温度200℃、金型温度60℃の

条件で試験片を作製し、各種物性評価を行なった。表1にその結果を示す。

【0048】また、試験片の分散状態の代表的な顕微鏡写真の模式図を図1に示す。

【0049】

【比較例1】実施例1と同一組成物（HIPS-1/HIPS-2/PPE-MB/FR/ML/EBS=36/36/28/20/16/2（重量比））を2軸押出機で同時に260℃で溶融押出しし、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。

【0050】また、試験片の分散状態の代表的な顕微鏡写真の模式図を図2に示す。

【0051】

【比較例2】比較例1で溶融押出ししたペレットを再度、260℃で同様に2軸押出機で溶融押出しし、以下、比較例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。

【0052】

【表1】

(8)

特開平5-295249

13

14

例	溶融 押出法	MFR (g/10分)	アイゾット 衝撃強さ (kg・cm/cm)	引張 強さ (kg/cm ²)	引張 伸び (%)	曲げ 強さ (kg/cm ²)	曲げ 弾性率 (kg/cm ²)	ヒック 軟化 温度 (℃)	UL-94-V0法による燃焼テスト			成形品中の 50μm以上の 分散粒子 数 (個/mm ²)	成形品 外観
									消費時 間 (秒)	炎種の 滴下	判定		
実施例 1	*1) A 法	6.1	7.1	282	24	479	21400	95.8	4.7	無	V-0	○	良好
比較例 1	*2) B 法	6.7	7.1	267	8	442	20900	95.1	5.4	無	V-1	1.3	ゲル状 斑点多 数あり
比較例 2	*3) C 法	6.6	7.0	270	9	445	20950	95.2	5.1	無	V-1	1.1	同上

注1) A法:樹脂成分 (A) + (B) 成分) を260℃で溶融押出後、その樹脂成分と
添加剤成分 (C)、(E)、(F) 成分) を220℃で溶融押出する方法。

注2) B法:樹脂成分と添加剤成分を同時に260℃で溶融押出する方法。

注3) C法:上記B法を2度繰り返し方法。

【0053】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物成形体は、耐衝撃性、引張特性、曲げ特性等の機械的特性及び外観の優れたポリフェニレンエーテル系樹脂成形体である。この成形体は、家電部品、OA機器部品等に好適であり、産業界に果たす役割は大きい。

40

【図面の簡単な説明】

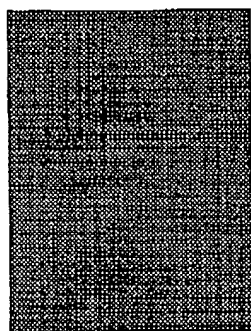
【図1】実施例1の成形体の表面の代表的な倒立型金属顕微鏡写真の模式図である。

【図2】比較例1の成形体の表面の代表的な倒立型金属顕微鏡写真の模式図である。

(9)

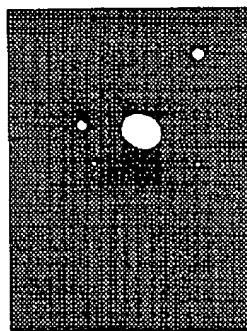
特開平5-295249

【図1】



200 μ m

【図2】



200 μ m